



DM

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of) Confirmation No. 3641
Harumi KAGA et al) Art Unit: 1623
Serial No.: 10/768,174) Examiner: Roy P. Issac
Filed: February 2, 2004)
For: HYPERBRANCHED POLYMERS)
DERIVED FROM)
ANHYDROSUGAR-RELATED)
COMPOUNDS AND PROCESS)
FOR THE PREPARATION)
THEREOF)

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 USC 119

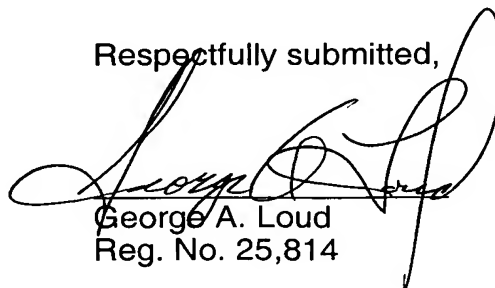
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of Japanese Application No. 2003-026406 filed February 3, 2003, under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act, July 14, 1967), is hereby requested and the right of priority provided in 35 USC 119 is here claimed.

In support of this claim to priority a certified copy of said original foreign application is submitted herewith.

Respectfully submitted,


George A. Loud
Reg. No. 25,814

Date: January 24, 2008

Atty Dkt: KAGA3003/GAL

Customer Number 23364
Bacon & Thomas, PLLC
625 Slaters Lane, Fourth Floor
Alexandria, Virginia 22314
Phone: (703) 683-0500

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 2 6 4 0 6

パリ条約による外国への出願
用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
号
country code and number
of our priority application,
as used for filing abroad
under the Paris Convention, is

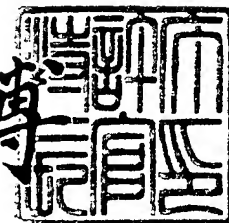
J P 2 0 0 3 - 0 2 6 4 0 6

願 人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

2 0 0 7 年 7 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

肥塚 雅博



【書類名】 特許願

【整理番号】 53025

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08B 37/00

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市豊平区月寒東 2 条 1 7 丁目 2 番 1 号 独立
 行政法人産業技術総合研究所 北海道センター内

 【氏名】 加我 晴生

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市真駒内泉町 2 - 1 - 8 - 2 0 6

 【氏名】 覚知 豊次

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市西区八軒 5 条西 1 0 - 1 - 4 1 - 1 1 0

 【氏名】 佐藤 敏文

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市西区発寒 7 条 5 丁目 1 0 - 1 3 - 2 0 2

 【氏名】 今井 知子

【特許出願人】

 【識別番号】 301021533

 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】

 【識別番号】 100074505

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 池浦 敏明

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

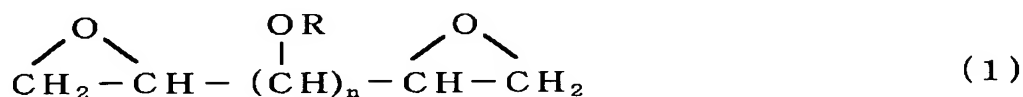
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アンヒドロ糖由来の多分岐ポリマー鎖およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】

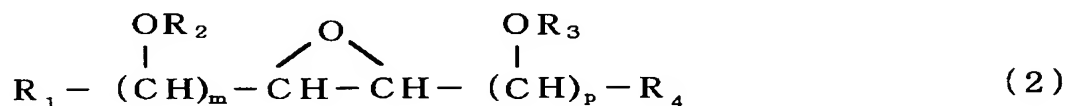


(式中、R は水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を示すが、分子中に含まれる n 個の R のうちその少なくとも 1 つは水素原子であり、n は 1～10 の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも 1 種の糖化合物の重合体からなる多分岐ポリマー鎖。

【請求項 2】 下記一般式 (2)

【化 2】

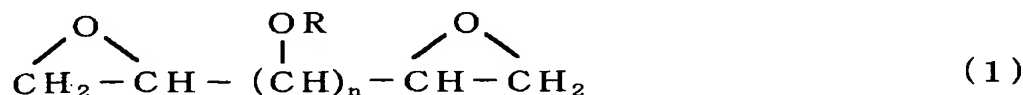


(式中、R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を示すが、分子中に含まれる m 個の R₂ 及び p 個の R₃ のうちその少なくとも 1 つは水素原子であり、m は 0～20 の整数を示し、p は 1～20 の整数を示し、m + p は 1～20 の整数を示す)

で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも 1 種の糖化合物の重合体からなる多分岐ポリマー鎖。

【請求項 3】 下記一般式 (1)

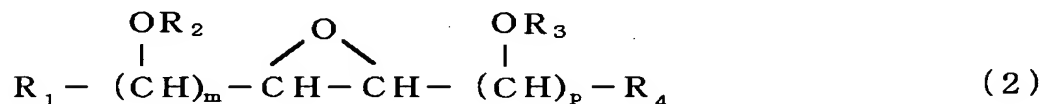
【化 3】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるn個のRのうちその少なくとも1つは水素原子であり、nは1～10の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物と、下記一般式(2)

【化4】



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるm個のR₂及びp個のR₃のうちその少なくとも1つは水素原子であり、mは0～20の整数を示し、pは1～20の整数を示し、m+pは1～20の整数を示す)

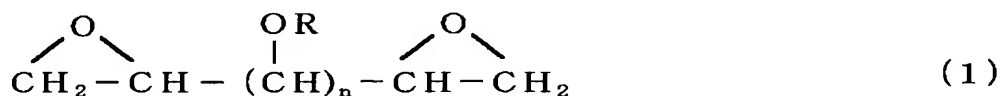
で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物との混合物の重合体からなる多分岐ポリマー鎖。

【請求項4】 該炭化水素基が、アルキル基、アリール基又はアリールアルキル基である請求項1～3のいずれかに記載の多分岐ポリマー鎖。

【請求項5】 分岐度が、0.05～1.00である請求項1～4のいずれかに記載の多分岐ポリマー鎖。

【請求項6】 下記一般式(1)

【化5】



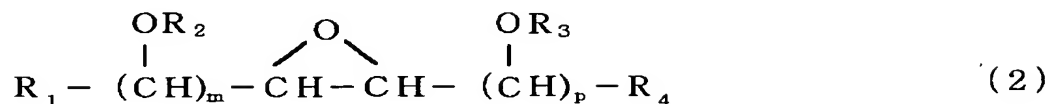
(式中、Rは水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるn個のRのうちその少なくとも1つは水素原子であり、nは1～10の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物を、カチオン開始剤又はアニオン開始剤の存在下で重合させることを特徴とす

る多分岐ポリマー鎖の製造方法。

【請求項 7】 下記一般式 (2)

【化 6】

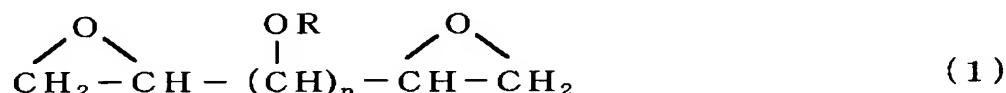


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を示すが、分子中に含まれる m 個の R_2 及び p 個の R_3 のうちその少なくとも 1 つは水素原子であり、 m は 0～20 の整数を示し、 p は 1～20 の整数を示し、 $m+p$ は 1～20 の整数を示す)

で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも 1 種の糖化合物を、カチオン開始剤又はアニオン開始剤の存在下で重合させることを特徴とする多分岐ポリマー鎖の製造方法。

【請求項 8】 下記一般式 (1)

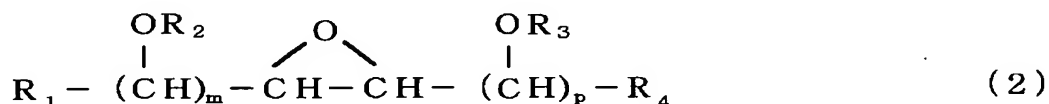
【化 7】



(式中、 R は水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を示すが、分子中に含まれる n 個の R のうちその少なくとも 1 つは水素原子であり、 n は 1～10 の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも 1 種の糖化合物と、下記一般式 (2)

【化 8】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を示すが、分子中に含まれる m 個の R_2 及び p 個

の R_3 のうちその少なくとも 1 つは水素原子であり、 m は 0 ～ 20 の整数を示し、 p は 1 ～ 20 の整数を示し、 $m + p$ は 1 ～ 20 の整数を示す)

で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも 1 種の糖化合物との混合物を、カチオン開始剤又はアニオン開始剤の存在下で重合させることを特徴とする多分岐ポリマー鎖の製造方法。

【請求項 9】 該炭化水素基が、アルキル基、アリール基又はアリールアルキル基である請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】 該多分岐ポリマー鎖の分岐度が、0.05 ～ 1.00 である請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生体適合性のハイドロゲルとして増粘剤や人工被覆剤などの医用材料として有用なアンヒドロ糖由来の多分岐ポリマー鎖及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機合成的手法による多分岐多糖の合成は、Schuerch 等により、グルコース誘導体などの無水糖（アンヒドロ糖）をカチオン開環重合する事により行なっている [J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 4054 (非特許文献 1)]。

しかしながら、この方法では、分岐度および分子量の制御は困難である。さらに、生成多分岐多糖は天然に存在するピラノース環からなるグルコシド結合を有するものに限定され、例えばフラノース環からなるものやグルコシド結合を有しないものなど多分岐多糖の多様な設計は困難である。

最近では多分岐多糖を得る化学合成的な例として、糖オキサゾリン誘導体のグルコシル化反応による多分岐アミノ多糖の合成が門川等によって報告されている [Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 2373-2376 (非特許文献 2)、Polym. Adv. Technol. 2000, 11, 1

22 (非特許文献3)]。しかしながら、この方法の適合範囲はアミノ糖のみに限られ、その他の糖類への応用が困難である。

【0003】

【非特許文献1】

J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 4054

【非特許文献2】

Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 2373-
2376

【非特許文献3】

Polym. Adv. Technol. 2000, 11, 122

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、簡便に合成することのできるアンヒドロ糖由来の多分岐ポリマー鎖及びその製造方法を提供することをその課題とする。

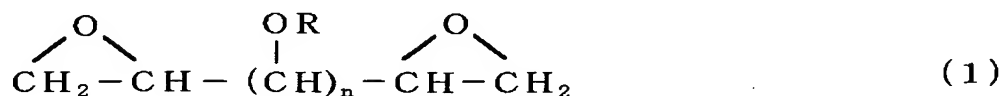
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、以下に示す多分岐ポリマー鎖及びその製造方法が提供される。

(1) 下記一般式(1)

【化9】

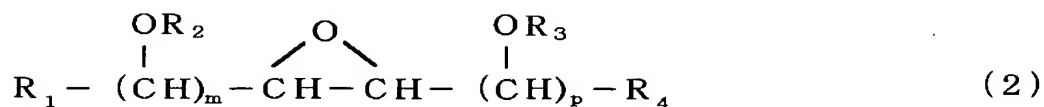


(式中、Rは水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるn個のRのうちその少なくとも1つは水素原子であり、nは1～10の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物の重合体からなる多分岐ポリマー鎖。

(2) 下記一般式(2)

【化10】

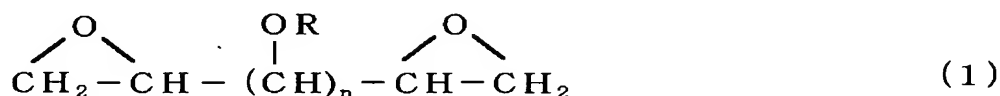


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を示すが、分子中に含まれる m 個の R_2 及び p 個の R_3 のうちその少なくとも 1 つは水素原子であり、 m は 0～20 の整数を示し、 p は 1～20 の整数を示し、 $m+p$ は 1～20 の整数を示す)

で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも 1 種の糖化合物の重合体からなる多分岐ポリマー鎖。

(3) 下記一般式 (1)

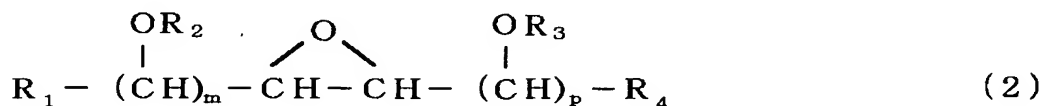
【化11】



(式中、 R は水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を示すが、分子中に含まれる n 個の R のうちその少なくとも 1 つは水素原子であり、 n は 1～10 の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも 1 種の糖化合物と、下記一般式 (2)

【化12】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を示すが、分子中に含まれる m 個の R_2 及び p 個の R_3 のうちその少なくとも 1 つは水素原子であり、 m は 0～20 の整数を示し、 p は 1～20 の整数を示し、 $m+p$ は 1～20 の整数を示す)

で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも 1 種の糖化合物

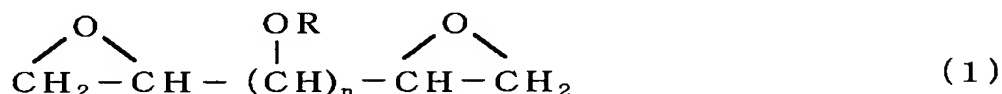
との混合物の重合体からなる多分岐ポリマー鎖。

(4) 該炭化水素基が、アルキル基、アリール基又はアリールアルキル基である前記(1)～(3)のいずれかに記載の多分岐ポリマー鎖。

(5) 分岐度が、0.05～1.00である前記(1)～(4)のいずれかに記載の多分岐ポリマー鎖。

(6) 下記一般式(1)

【化13】

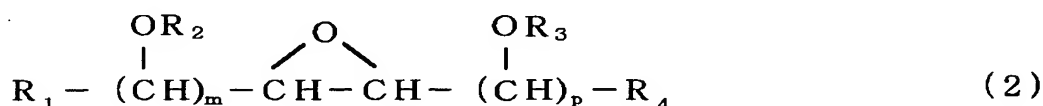


(式中、Rは水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるn個のRのうちその少なくとも1つは水素原子であり、nは1～10の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物を、カチオン開始剤又はアニオン開始剤の存在下で重合させることを特徴とする多分岐ポリマー鎖の製造方法。

(7) 下記一般式(2)

【化14】

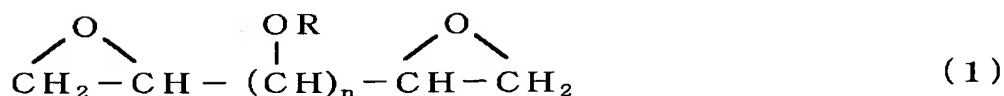


(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるm個のR₂及びp個のR₃のうちその少なくとも1つは水素原子であり、mは0～20の整数を示し、pは1～20の整数を示し、m+pは1～20の整数を示す)

で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物を、カチオン開始剤又はアニオン開始剤の存在下で重合させることを特徴とする多分岐ポリマー鎖の製造方法。

(8) 下記一般式(1)

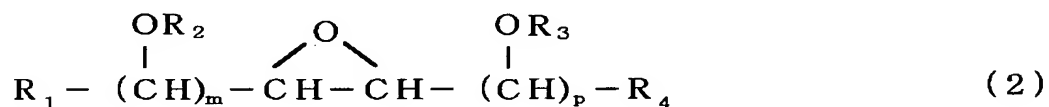
【化15】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるn個のRのうちその少なくとも1つは水素原子であり、nは1～10の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物と、下記一般式(2)

【化16】



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるm個のR₂及びp個のR₃のうちその少なくとも1つは水素原子であり、mは0～20の整数を示し、pは1～20の整数を示し、m+pは1～20の整数を示す)

で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物との混合物を、カチオン開始剤又はアニオン開始剤の存在下で重合させることを特徴とする多分岐ポリマー鎖の製造方法。

(9) 該炭化水素基が、アルキル基、アリール基又はアリールアルキル基である前記(6)～(8)のいずれかに記載の方法。

(10) 該多分岐ポリマー鎖の分岐度が、0.05～1.00である前記(6)～(9)のいずれかに記載の方法。

【0006】

【発明の実施の形態】

前記一般式(1)において、Rは水素原子又は炭素数1～30、好ましくは1～10の炭化水素基を示すが、この場合の炭化水素基には、鎖状及び環状の炭化水素基が包含される。鎖状炭化水素基には、炭素数1～30、好ましくは1～4

のアルキル基及び炭素数 2 ～ 30、好ましくは 2 ～ 5 のアルケニル基等の鎖状脂肪族炭化水素由来の炭化水素基が包含される。環状の炭化水素基には、炭素数 3 ～ 30、好ましくは 5 ～ 7 のシクロアルキル基又はシクロアルケニル基等の脂環族炭化水素由来の炭化水素基及び芳香族炭化水素基が包含される。

芳香族炭化水素基には、炭素数 6 ～ 30、好ましくは 6 ～ 12 のアリール基及び炭素数 7 ～ 30、好ましくは 7 ～ 10 のアリールアルキル基等の芳香族炭化水素由来の炭化水素基が包含される。

本発明で好ましく用いられる炭化水素基は、アルキル基、アリール基及びアリールアルキル基の中から選ばれる炭化水素基である。

【0007】

前記一般式 (1) において、 n は 1 ～ 10 の整数であるが、好ましくは 1 ～ 4 の整数である。

また、前記一般式 (1) のジアンヒドロ糖アルコールに含まれる n 個の R のうちその少なくとも 1 つは水素原子である。この水素原子は、ジアンヒドロ糖アルコールの重合反応において、その反応に関与し、得られる多分岐ポリマー鎖（多分岐多糖）の分岐度を高める。

【0008】

前記一般式 (1) で表されるジアンヒドロ糖アルコールを例示すると、1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトール系化合物、1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-L-イジトール系化合物、1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-アリトール系化合物、1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-ガラクトール系化合物、1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-グルシトール系化合物、1, 2-4, 5-ジアンヒドロ-キシリトール系化合物等が挙げられる。

【0009】

前記一般式 (2) において、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子又は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示す。

この場合の炭化水素基には、前記前記一般式 (1) の R に関して示したものと同様の炭化水素基が包含される。好ましい炭化水素基は、アルキル基、アリール基又はアリールアルキル基である。

【0010】

一般式(2)において、 m は0～20、好ましくは0～4の整数を示し、 p は1～20、好ましくは1～4の整数を示し、 $m+p$ は1～20の整数を示す。

また、前記一般式(2)のアンヒドロ糖アルコールに含まれる m 個の R_2 及び p 個の R_3 のうちその少なくとも1つは水素原子である。この水素原子は、アンヒドロ糖アルコールの重合反応において、その反応に関与し、得られる多分岐ポリマー鎖(多分岐ポリエーテル)の分岐度を高める。

【0011】

前記一般式(2)で表されるアンヒドロ糖アルコールを例示すると、1, 2-アンヒドロ-D-マンニトール系化合物、1, 2-アンヒドロ-L-イジトール系化合物、1, 2-アンヒドロ-アリトール系化合物、1, 2-アンヒドロ-ガラクトール系化合物、1, 2-アンヒドロ-グリシトール系化合物、1, 2-アンヒドロ-キシリトール系化合物、1, 2-アンヒドロ-スレイトール系化合物系化合物等が挙げられる。

【0012】

本発明の多分岐ポリマー鎖は、前記一般式(1)及び一般式(2)で表されるアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物を、重合開始剤として、カチオン開始剤又はアニオン開始剤を用いて重合させることによって製造することができる。

【0013】

カチオン開始剤としては、従来公知のもの、例えば、スルフォニウムアントモネートなどの熱カチオン開始剤や光カチオン開始剤、三フッ化ホウ素エーテラート、四塩化スズ、五塩化アンチモン、五フッ化リンなどのルイス酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのブレンステッド酸等を用いることができる。

アニオン開始剤としては、従来公知のもの、例えば、 KOH などの水酸化物、 $tert-BuOK$ や $Zn(OCH_3)_2$ などの金属アルコラート等の使用が好ましい。

開始剤の使用量は、原料糖化合物に対して、1～10wt%程度である。

【0014】

重合反応においては、有機溶媒を使用することができるが、この場合の有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、プロピレンカーボネートなどを用いることができる。

【0015】

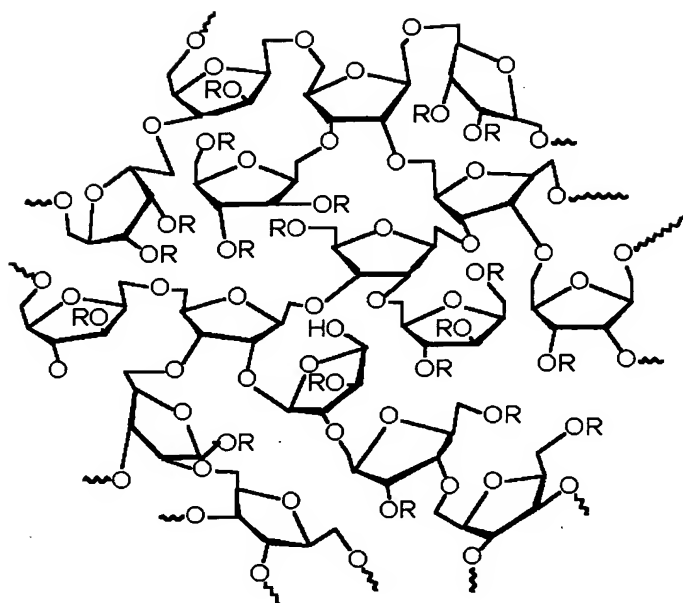
本発明におけるアンヒドロ糖アルコールの重合のメカニズムを示すと、前記一般式(1)のジアンヒドロ糖アルコールの重合反応の場合は、原料であるジアンヒドロ糖アルコールの一方のアンヒドロ基が開環し、他方のアンヒドロ基へ求核あるいは求電子攻撃することで環化、さらに他の糖の水酸基と結合する。その結果、グルコシド結合を有しない天然にはない構造単位からなる分岐したポリマー糖鎖(多分岐多糖)が形成される。一方、前記一般式(2)のアンヒドロ糖アルコールの場合には、1, 2-, 1, 4-, 1, 5-, 2, 3-, 3, 5-等のアンヒドロ結合が開環し、他の糖の水酸基と結合することで、分岐したポリエーテル鎖(多分岐ポリエーテル)が形成される。また、一般式(1)および(2)のアンヒドロ糖アルコールを混合した場合の重合反応は、上記のメカニズムが共存し、多分岐多糖と多分岐ポリエーテルが共存した重合体が形成される。

【0016】

前記一般式(1)のジアンヒドロ糖アルコール($n=2$)の重合体の構造式を示すと、下記一般式(3)で表される。

【0017】

【化17】



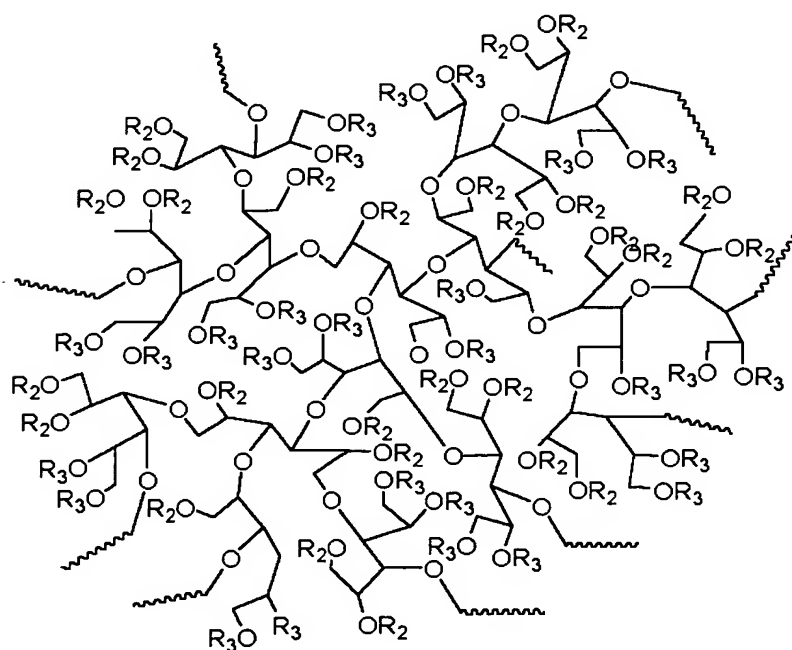
(3)

【0018】

前記一般式(2)のアンヒドロ糖アルコール($R_1 = R_4 = H$, $m = p = 2$)の重合体の構造式を示すと、下記一般式(4)で表される。

【0019】

【化18】



(4)

【0020】

本発明の多分岐ポリマー鎖において、その分岐度は、好ましくは0.05～1.00、より好ましくは0.45～1.0である。この場合の多分岐度は、F r e c h e t の式：[分岐度＝（分岐ユニット数＋ポリマー末端数）／（分岐ユニット数＋ポリマー末端数＋直鎖ユニット数）]によって算出される。このF r e c h e t の式によると、直鎖状ポリマーの分岐度は0で、デンドリマーの分岐度は1となる。

【0021】

本発明による多分岐ポリマー鎖は、樹枝状に近い形をしており、分岐鎖からもさらに分岐が出来ていると考えられる。本発明の多分岐ポリマー鎖は、フラノース型の糖ユニットからなるグルコシド結合を有しない天然にはない特殊な構造単位からなる糖鎖である。

【0022】

本発明による前記一般式（1）及び（2）の糖化合物（アンヒドロ糖アルコール）の重合体において、その分子量は（静的光散乱法）は、通常、1万以上、好ましくは20万以上である。

【0023】

【発明の効果】

本発明によれば、水溶性の多分岐多ポリマー鎖を再現性よく、かつ大量に合成することが出来、これにより工業的規模で多分岐ポリマー鎖を機能材料として使用することができる。さらに、本発明は、アミロペクチンなどの天然分岐糖鎖からの調達では不可能であった構造を有し、分子量、分岐度の調整も可能となり、用途に応じた多分岐糖鎖を得ることができる。

本発明の多分岐ポリマー鎖は、ハイドロゲルとしての増粘剤や生体適合性医用基盤材料等として用いられる。

【0024】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳述する。

【0025】

実施例 1

(1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトールのカチオン重合)

窒素雰囲気下、シュレンク管内に1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトール (0.5 g, D-マンニトールより合成した)、乾燥ジクロロメタン (6.8 mL、関東化学、モノマー濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) を入れ、0℃に冷却後、開始剤として三フッ化ホウ素エーテラート $2.6 \mu\text{L}$ 、関東化学) を滴下し、重合を開始した。200時間後、重合溶液をメタノール中に注ぎ重合を停止した。アンモニア水溶液にて中和後、溶媒を留去し、水中で透析膜 (スペクトラポア $M_W 500$) を用いて精製した。収量 0.209 g、収率 41.8%。重量平均分子量 1,900 (SEC, 0.2 硝酸ナトリウム水溶液、40℃)、分散度 2.23。重量平均分子量 3.1×10^5 (SLS, 0.2 硝酸ナトリウム水溶液、40℃)。慣性半径 83 nm (SLS, 0.2 硝酸ナトリウム水溶液、40℃)。流体力学半径 67 nm (DLS, 0.2 硝酸ナトリウム水溶液、40℃)。

生成物 (多分岐糖鎖) の各種溶媒に対する溶解度 (濃度: 30 mg/mL 、溶解時間 1 時間) を表 1 に示す。

【0026】

【表 1】

| H ₂ O | MeOH | アセトン | CH ₂ Cl ₂ | CHCl ₃ | THF | toluene | pyridine |
|------------------|------|------|---------------------------------|-------------------|-----|---------|----------|
| ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × |

表中、○は溶解、×は不溶を表す。

【0027】

生成物の ^1H NMR スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルをそれぞれ図 1 および図 2 に示す。直鎖の糖鎖では末端 (C 1) の炭素由来のピークがほとんどみられないのに対し、本発明の糖鎖末端 (C 1) の炭素由来のピーク (60 nm 付近) が大きく見られる。さらに他の炭素に由来するピークも数本に分裂していることから、多分岐状になっていることがわかる。SEC で測定した重量平均分子量が静的光散乱法で測定した重量平均分子量よりも小さく出る。この傾向はポリマーの有効体積のちがいによるもので、多分岐ポリマーにはよく観察される。

【0028】

実施例 2

(1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトールのアニオン重合)

窒素雰囲気下、シュレンク管内に1, 2-5, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトール (0.5 g, D-マンニトールより合成した)、乾燥テトラヒドロフラン (3.4 mL、関東化学、モノマー濃度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) を入れ、開始剤として $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ tert-ブトキシカリウム/THF 溶液 (0.17 mL、関東化学) を滴下し、重合を開始した。30 時間後、重合溶液をメタノール中に注ぎ重合を停止した。ドライアイスにて中和後、溶媒を留去し、水中で、透析膜 (スペクトラポア $M_w 500$) を用いて精製した。収量 0.085 g、収率 17.0%、比旋光度 (c 1.0, H_2O , 23°C)。重量平均分子量 1600 (SEC, 0.2 硝酸ナトリウム水溶液、 40°C)、分散度 5.07、重量平均分子量 13.1×10^5 (SLS, 0.2 硝酸ナトリウム水溶液、 40°C)、慣性半径 131 nm (SLS, 0.2 硝酸ナトリウム水溶液、 40°C)、流体力学半径 132 nm (DLS, 0.2 硝酸ナトリウム水溶液、 40°C)。

生成物の ^1H NMR スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルをそれぞれ図 3 および図 4 に示す。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で作製した多分岐糖鎖の 400 MHz 、 ^1H NMR (溶媒: 重水、 25°C) の測定スペクトルを示す図である。

【図 2】

実施例 1 で作製した多分岐糖鎖の 400 MHz 、 ^{13}C NMR (溶媒: 重水、 25°C) の測定スペクトルを示す図である。

【図 3】

実施例 2 で作製した多分岐糖鎖の 400 MHz 、 ^1H NMR (溶媒: 重水、 25°C) の測定スペクトルを示す図である。

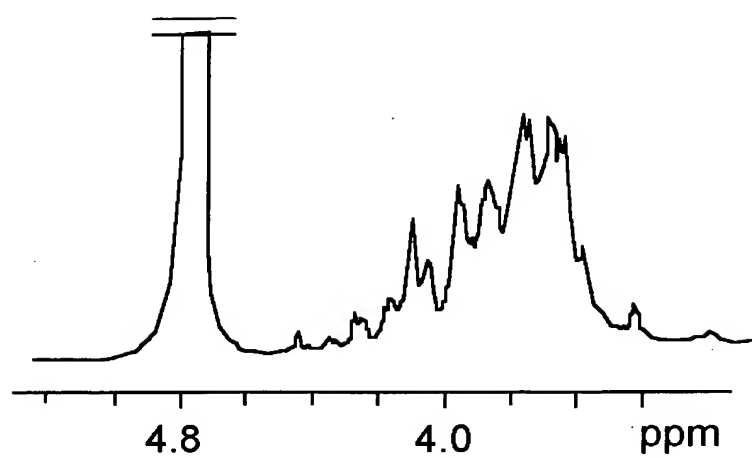
【図 4】

実施例 2 で作製した多分岐糖鎖の 400 MHz 、 ^{13}C NMR (溶媒: 重水、

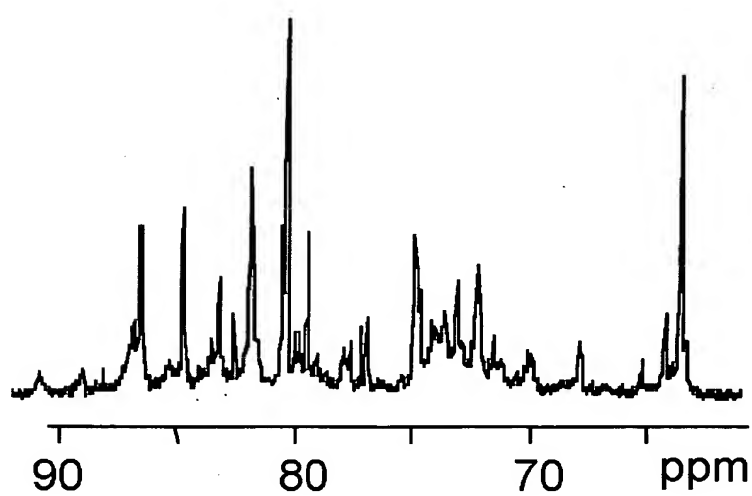
2 5 ℃) の測定スペクトルを示す図である。

【書類名】 図面

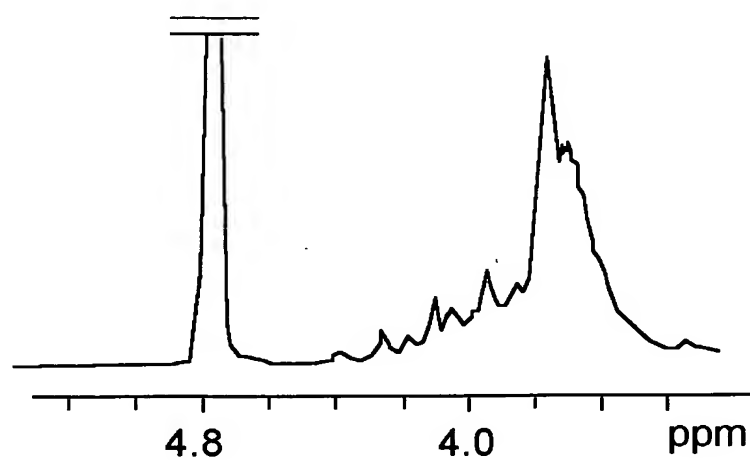
【図 1】



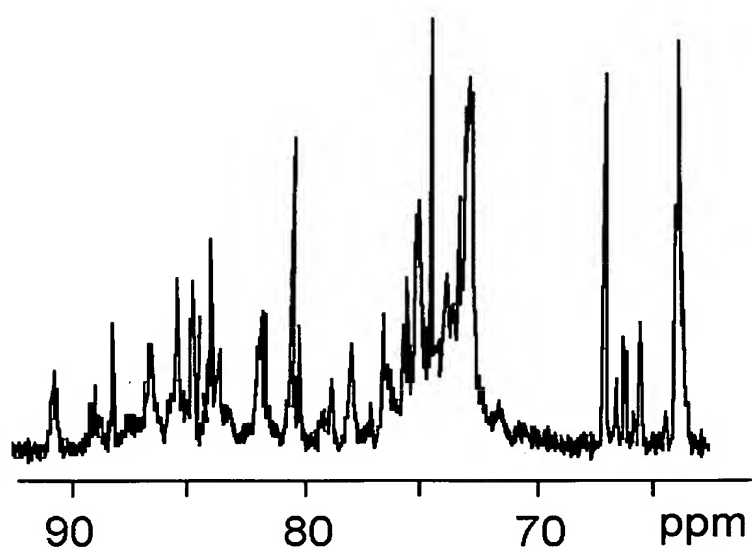
【図 2】



【図 3】



【図 4】



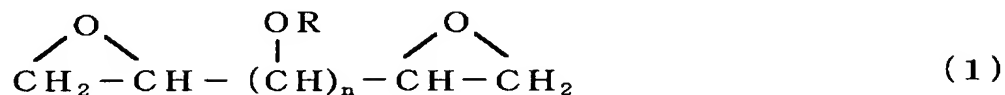
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便に合成することのできるアンヒドロ糖由来の多分岐ポリマー鎖を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示すが、分子中に含まれるn個のRのうちその少なくとも1つは水素原子であり、nは1～10の整数を示す)

で表されるジアンヒドロ糖アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の糖化合物の重合体からなる多分岐ポリマー鎖。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 0 2 6 4 0 6 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 1 7 0 4 7 1 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0 0 9 4 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 3 月 2 6 日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 2月 3日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 6 4 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所